PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) **Internationale Patentklassifikation** 7 :
C09D 5/00, 133/04, 183/04

A1

(11) **Internationale Veröffentlichungsnummer:** **WO 00/53683**

(43) **Internationales Veröffentlichungsdatum:** 14. September 2000 (14.09.00)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP00/01932

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 6. März 2000 (06.03.00)

(30) **Prioritätsdaten:**
199 09 894.8 6. März 1999 (06.03.99) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D–48165 Münster (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: BETZ, Peter [DE/DE]; Am Roggenkamp 172, D–48165 Münster (DE). STÜBBE, Wilfried [DE/DE]; Niendamm 6, D–48268 Greven (DE). HINTZE–BRÜNING, Horst [DE/DE]; Thomas–Mann–Weg 9, D–48165 Münster (DE). RINK, Heinz–Peter [DE/DE]; Lohofenerweg 44, D–48153 Münster (DE).

(74) **Anwalt:** FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D–40878 Ratingen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** AU, BR, JP, KR, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) **Title:** SOL–GEL COATING FOR SINGLE–LAYER OR MULTI–LAYER VARNISHES

(54) **Bezeichnung:** SOL–GEL–ÜBERZUG FÜR EINSCHICHTIGE ODER MEHRSCHICHTIGE LACKIERUNGEN

(57) **Abstract**

The invention relates to a sol–gel coating material containing (A) an acrylate copolymer solution containing at least one acrylate copolymer (A1); (B) a parent varnish which can be prepared by hydrolysis and condensation of at least one hydrolysable silane (B1) of the general formula (I) SiR_4, in which the variable R = hydrolysable groups, hydroxy groups and non–hydrolysable groups, provided that there should be at least one, preferably two, hydrolysable groups; and (C) an additive solution containing c1) at least one ethylenically unsaturated compound containing at least one epoxide group; c2) at least one silane (B1) with at least one non–hydrolysable group R presenting at least one epoxide group; and c3) at least one adduct of at least one silane (B1) with at least one non–hydrolysable group R presenting at least one amino group and at least one cyclic ethylenically unsaturated dicarboxylic acid anhydride. The invention also relates to the use of said sol–gel coating material for producing scratchproof sol–gel coatings.

(57) **Zusammenfassung**

Sol–Gel–Beschichtungsstoff, enthaltend: (A) eine Acrylatcopolymerisatlösung, enthaltend mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1); (B) einen Stammlack, herstellbar durch Hydrolyse und Kondensation mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B1) der allgemeinen Formel (I) SiR_4, worin die Variable R die folgende Bedeutung hat: R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Massgabe, dass mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist oder sind; und (C) eine Additivlösung, enthaltend c1) mindestens eine mindestens eine Epoxidgruppe enthaltende ethylenisch ungesättigte Verbindung, c2) mindestens ein Silan (B1) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine Epoxidgruppe aufweist, und c3) mindestens ein Addukt mindestens eines Silans (B1) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine Aminogruppe aufweist, und mindestens einem cyclischen ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid; und seine Verwendung zur Herstellung kratzfester Sol–Gel–Überzüge.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Sol-Gel-Überzug für einschichtige oder mehrschichtige Lackierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Sol-Gel-Beschichtungsstoff zur Herstellung von Sol-Gel-Überzügen auf einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von lackierten Substraten, insbesondere von lackierten Automobilkarosserien, bei dem die Substrate zunächst mit einer Mehrschichtlackierung versehen werden, wonach hierauf ein Sol-Gel-Beschichtungsstoff aufgetragen und ausgehärtet wird.

Automobilkarosserien werden größtenteils mit einem mehrschichtigen effekt- und/oder farbgebenden Lackaufbau versehen. Als letzte Überzugsschicht werden häufig Klarlacke aufgetragen. Hierfür kommen die üblichen und bekannten Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke in Betracht.

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten bekanntermaßen als wesentliche Bestandteile Bindemittel, mit funktionellen Gruppen, welche mit Isocyanatgruppen reagieren können, und Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen als Vernetzungsmittel. Die beiden wesentlichen Bestandteile werden bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert. Es sind sowohl wäßrige als auch konventionelle Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke bekannt. Ein Beispiel für ein wäßriges System geht aus der deutschen Patentschrift DE-A-44 21 823 hervor. Diese Klarlacke liefern witterungsbeständige Beschichtungen, welche indes bei starker Beanspruchung oftmals nicht genügend kratzfest sind. Kratzer sind indes schon optisch störend, wenn die Klarlackoberfläche lediglich verformt wird, ohne daß hierbei Material abgetragen wird.

Die Automobilkarosserien, insbesondere für Nutzfahrzeuge, können indes auch einschichtige effekt- und/oder farbgebende Lackierungen aufweisen, welche auch

als Unidecklacke bezeichnet werden. Es werden sowohl Einkomponenten(1K)- als auch Zweikomponenten (2K)-Unidecklacke angewandt. Bekanntermaßen enthalten die Einkomponenten(1K)-Unidecklacke selbst- oder fremdvernetzende Bindemittel und beispielsweise Aminoplastharze oder blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel. Die Zweikomponenten(2K)-Unidecklacke enthalten Bindemittel mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren können, und Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen als Vernetzungsmittel. Lacke dieser Art werden auch als Autoreparaturlacke verwendet. Wie bei den Zweikomponenten(2K)-Klarlacken werden ihre beiden wesentlichen Komponenten bis zur Verwendung getrennt voneinander gelagert. Unidecklacke weisen eine Kratzfestigkeit auf, welche manchmal der besonders starken Beanspruchung, denen Nutzfahrzeuge oft ausgesetzt sind, nicht genügt.

In neuerer Zeit wurden sogenannte Sol-Gel-Klarlacke auf Basis von siloxanhaltigen Lackformulierungen entwickelt, die durch Hydrolyse und Kondensation von Silanverbindungen erhalten werden. Diese Lacke, die als Überzugsmittel für Beschichtungen von Kunststoffen verwendet werden, werden beispielsweise in den deutschen Patentschriften DE-A-43 03 570, 34 07 087, 40 11 045, 40 25 215, 38 28 098, 40 20 316 oder 41 22 743 beschrieben.

Sol-Gel-Klarlacke verleihen Kunststoff-Substraten wie z. B. Brillengläsern oder Motorradhelm-Visieren eine sehr gute Kratzfestigkeit. Diese Kratzfestigkeit wird von den bekannten OEM (Original Equipment Manufacturing)-Klarlacken, die üblicherweise bei der Erstlackierung von Fahrzeugen verwendet werden, nicht erreicht. Seitens der Automobilindustrie wird nun die Anforderung gestellt, diese verbesserte Kratzfestigkeit auch auf die bei der Lackierung von Automobilen verwendeten Klarlackschichten und Unidecklackschichten zu übertragen.

Der Ersatz der üblicherweise in der Automobillackierung eingesetzten OEM-Klarlacke durch Sol-Gel-Klarlacke ist indes nicht ohne weiteres möglich, weil sie

hierfür z. B. zu spröde sind oder weil bei dem Versuch, sie an die OEM-Anforderungen anzupassen, häufig nur schlechte optische Eigenschaften (Appearance) erzielt werden. Vor allem sind die Sol-Gel-Klarlacke zu teuer. Der ökonomisch günstigere Einsatz der Sol-Gel-Klarlacke als zusätzliche Überzugsschicht über die bisher verwendeten Klarlack- oder Unidecklackschichten ergibt Haftungsprobleme zwischen diesen Lackierungen und dem Sol-Gel-Überzug, die insbesondere nach Steinschlag und bei Belastung durch Schwitzwasser auftreten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Sol-Gel-Beschichtungsstoff bereitzustellen, welcher es gestattet die vorteilhaften Eigenschaften der Sol-Gel-Überzüge mit den vorteilhaften Eigenschaften der bekannten einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen, insbesondere der ein- oder mehrschichtigen effekt- und/oder farbgebenden Lackierungen für die Automobilerstlackierung, zu kombinieren, ohne daß es dabei zu Problemen der Haftung kommt.

Demgemäß wurde der neue Sol-Gel-Beschichtungsstoff gefunden, enthaltend

(A) eine Acrylatcopolymerisatlösung, enthaltend mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1), herstellbar durch Copolymerisation mindestens der folgenden Monomeren:

a1) mindestens einen im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester,

a2) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, und

a3) mindestens ein mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragendes ethylenisch ungesättigtes Monomer;

(B) einen Stammlack, herstellbar durch Hydrolyse und Kondensation mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B1) der allgemeinen Formel I

$$SiR_4 \quad (I),$$

worin die Variable R die folgende Bedeutung hat:

R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist oder sind;

und

(C) eine Additivlösung, enthaltend

c1) mindestens eine mindestens eine Epoxidgruppe enthaltende ethylenisch ungesättigte Verbindung,

c2) mindestens ein Silan (B1) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine Epoxidgruppe aufweist, und

c3) mindestens ein Addukt mindestens eines Silans (B1) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche

mindestens eine Aminogruppe aufweist, und mindestens einem cyclischen ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid.

Im folgenden wird der neue Sol-Gel-Beschichtungsstoff als „erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff" bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Überzügen durch Applikation und Aushärten von Sol-Gel-Beschichtungsstoffen auf ungrundierten oder grundierten Substraten oder ungrundierten oder grundierten Substraten, welche mit einer einschichtigen oder mehrschichtige Lackierung versehen sind, gefunden, bei dem man den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff verwendet und/oder bei dem man vor der Applikation eines Sol-Gel-Beschichtungsstoffs

(i1) eine einschichtige Lackierung auf Basis eines Einkomponenten(1K)-Klarlacks, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacks, Pulverklarlacks oder UV-härtbaren Klarlacks,

(i2) eine mehrschichtige effekt- und/oder farbgebende Lackierung mit einer obersten Schicht auf Basis eines Einkomponenten(1K)-Klarlacks, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacks, Pulverklarlacks oder UV-härtbaren Klarlacks oder

(i3) eine einschichtige effekt- und/oder farbgebende Lackierung auf Basis eines Unidecklacks

appliziert und teilweise aushärtet.

In folgenden werden die neuen Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Überzügen der Kürze halber zusammenfassend als „erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

Des weiteren wurden neue Sol-Gel-Überzüge gefunden, welche aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen herstellbar sind und im folgenden als „erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzüge" bezeichnet werden.

Nicht zuletzt wurden neue Substrate gefunden, welche mindestens einen erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzug aufweisen und im folgenden als „erfindungsgemäße Substrate" bezeichnet werden.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, daß der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ohne Probleme auf den Lackierungen haftet, ohne daß es bei Steinschlag oder nach der Belastung im Schwitzwasser, d. h. eine zehntägige Belastung der Schichten in einer Atmosphäre von 40 °C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit, zu Ablösungen oder Rissen kommt. Auch die optischen Eigenschaften der mit den erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzügen versehenen Lackierungen genügen allen Ansprüchen.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff handelt es sich um eine siloxanhaltige Lackformulierung, die durch Umsetzung von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen mit Wasser oder Wasser abspaltenden Mitteln hergestellt werden kann und die zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften organische Bestandteile enthält. Eine allgemeine Beschreibung von solchen Systemen findet sich beispielsweise in dem Artikel von Bruce M. Novak, „Hybrid Nanocomposite Materials-Between Inorganic Glasses and Organic Polymers", in Advanced

Materials, 1993, 5, Nr.6, S. 422-433, oder in dem Vortrag von R. Kasemann, H. Schmidt, 15. International Conference, International Centre for Coatings Technology, Paper 7, „Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic Sol-Gel Nanocomposites", 1993.

Die Basisreaktionen finden in einem Sol-Gel-Prozeß statt, bei dem Tetraorthosilikate gegebenenfalls in Gegenwart eines Co-Lösemittels hydrolisiert und kondensiert werden:

Hydrolyse:

$Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow (RO)_3Si\text{-}OH + ROH$

Kondensation:

$-Si\text{-}OH + HO\text{-}Si- \rightarrow -Si\text{-}O\text{-}Si- + H_2O$

$-Si\text{-}OH + RO\text{-}Si- \rightarrow -Si\text{-}O\text{-}Si- + ROH$

wobei R eine Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl sein kann. Häufig werden Tetramethylorthosilikat (TMOS) oder Tetraethylorthosilikat (TEOS) eingesetzt. Zur Katalyse der Reaktionen werden Säuren, Basen oder Fluoridionen eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff handelt es sich demnach um siloxanhaltige Strukturen, die mit organischen Bestandteilen modifiziert sind (Ormocer® = Organically Modified Ceramic).

Der erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug wird durch gezielte Hydrolyse und Kondensation von Kieselsäureestern und von Metallakoholaten hergestellt. Spezielle Eigenschaften erhält er durch den Einbau organisch modifizierter Kieselsäurederivate in das silicatische Netzwerk. Sie erlauben den Aufbau eines organischen Polymernetzwerks zusätzlich zum anorganischen Grundgerüst, wenn

organische Reste, vorzugsweise solche mit olefinisch ungesättigten Gruppen und/oder Epoxidgruppen, eingesetzt werden.

Die Modifizierung erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß während der Hydrolyse und Kondensation der Ausgangsprodukte oder im Sol ein fertiges organisches Polymer anwesend ist.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff besteht aus den drei wesentlichen Komponenten (A), (B) und (C).

Bei der Komponente (A) handelt es sich um eine Acrylatcopolymerisatlösung, welche vorzugsweise frei von aromatischen Lösemitteln ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „frei von aromatischen Lösemitteln" oder „aromatenfrei" hier und im folgenden, daß der Gehalt an aromatischen Lösemitteln oder aromatischen Verbindungen in einer Lösung <1 Gew.-%, vorzugsweise <0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt <0,2 Gew.-% beträgt und insbesondere unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze liegt.

Die erfindungsgemäß zu verwendende Acrylatcopolymerisatlösung (A) enthält mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1), welches durch die Copolymerisation der nachstehend genannten Monomeren (a1), (a2) und (a3) sowie gegebenenfalls weiterer Monomerer (a4), (a5) und/oder (a6) hergestellt wird, wobei (a1), (a2) und (a3) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und (a6) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Acrylatcopolymerisat(A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und das gewünschte Molekulargewicht aufweist. Vorzugsweise weisen die Acrylatcopolymerisate (A1) eine Hydroxylzahl von 40 bis 240, besonders bevorzugt 60 bis 210 und insbesondere 100 bis 200, eine Säurezahl von 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 60 und insbesondere 20 bis 40,

Glasübergangstemperaturen von -35 bis +85°C und zahlenmittlere Molekulargewichte Mn von 1.500 bis 300.000 auf.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann als Monomer (a1) jeder mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder –methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate; verwendet werden. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder –cycloalkylester wie Ethylengylkol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder –tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder –tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Als Monomere (a2) können mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare und von (a5) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten

Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder –itaconat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder –monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder –triallylether; verwendet werden. Hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (a2) gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß. Der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether beträgt üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a6). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere, insbesondere aber anteilsmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren, eingesetzt werden.

Als Monomer (a3) kann jedes mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus

solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a3) verwendet werden. Als Komponente (a3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

Als Monomere (a4) können ein oder mehrere Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

Als Monomer (a5) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versaticsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

Als Monomere (a6) können alle mit (a1), (a2), (a3), (a4) und (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a3) und (a4) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a6) kommen

- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;

- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl -, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;

- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;

- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol;

- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;

- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder

- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure;

in Betracht.

Vorzugsweise werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol, eingesetzt.

Die Art und Menge der Komponenten (a1) bis (a6) wird so ausgewählt, daß das Polyacrylatharz (A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und Glasübergangstemperatur aufweist. Besonders bevorzugt eingesetzte Acrylatharze werden erhalten durch Polymerisation von

(a1) 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, der Komponente (a1),

(a2) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, der Komponente (a2),

(a3) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, der Komponente (a3),

(a4) 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (a4),

(a5) 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (a5) und

(a6) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, der Komponente (a6),

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) bis (a6) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatcopolymerisate (A1) erfolgt in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch, welches vorzugsweise frei ist von aromatischen Lösungsmitteln, und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators. Als Polymerisationsinitiatoren werden die für die Herstellung von Acrylatcopolymerisaten üblichen Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Di-tert.-

Amylperoxid, Azobisisobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat genannt. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C, vorzugsweise 110 bis 180 °C, durchgeführt.

Bevorzugt werden als Lösemittel Ethoxyethylpropionat und Isopropoxypropanol eingesetzt.

Bevorzugt wird das Acrylatcopolymerisat (A1) nach einem Zweistufenverfahren hergestellt, da so die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eine bessere Verarbeitbarkeit aufweisen. Bevorzugt werden daher Acrylatcopolymerisate (A1) eingesetzt, die erhältlich sind, indem

1. ein Gemisch aus den Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und/oder (a6) oder ein Gemisch aus Teilen der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und/oder (a6) in einem organischen Lösemittel polymerisiert wird und

2. nachdem mindestens 60 Gew.-% des aus (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4) (a5) und/oder (a6) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind, das Monomer (a3) und der gegebenenfalls vorhandene Rest der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und/oder (a6) zugegeben wird oder werden und weiter polymerisiert wird.

Daneben ist es aber auch möglich, die Monomeren (a4) und/oder (a5) zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels vorzulegen und die restlichen Monomeren zuzudosieren. Außerdem können auch die Monomeren (a4) und/oder

(a5) nur teilweise zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels in die Vorlage gegeben werden und der Rest dieser Monomeren, wie oben beschrieben, zugegeben werden. Bevorzugt werden beispielsweise mindestens 20 Gew.-% des Lösemittels und ca. 10 Gew.-% der Monomeren (a4) und (a5) sowie gegebenenfalls Teilen der Monomeren (a1) und (a6) vorgelegt.

Bevorzugt ist außerdem die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatpolymerisate (A1) durch ein Zweistufenverfahren, bei dem die erste Stufe 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise 1,5 bis 4 Stunden, dauert und die Zugabe der Mischung aus (a3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und (a6) innerhalb von 20 bis 120 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 30 bis 90 Minuten, erfolgt. Nach Beendigung der Zugabe der Mischung aus (a3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und (a6) wird so lange weiter polymerisiert, bis alle eingesetzten Monomeren im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. Hierbei kann sich die zweite Stufe unmittelbar der ersten anschließen. Indes kann mit der zweiten Stufe erst nach einer gewissen Zeit, beispeilsweise nach 10 min bis 10 Stunden, begonnen werden.

Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so gewählt, daß ein Acrylatcopolymerisat (A1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 1000 bis 30.000 Dalton erhalten wird. Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5

Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Bevorzugt werden die Monomeren zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate (A1) bei einem nicht allzu hohen Polymerisationsfestkörper, bevorzugt bei einem Polymerisationsfestkörper von 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, polymerisiert und anschließend die Lösemittel teilweise destillativ entfernt, so daß die entstehenden Acrylatcopolymerisatlösungen (A) einen Festkörpergehalt von bevorzugt 100 bis 60 Gew.-% aufweisen.

Für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff wird der Festkörpergehalt der Acrylatcopolymerisatlösungen (A) mit mindestens einem vorzugsweise aromatenfreien Lösemittel vorzugsweise auf unter 60 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 40 Gew.-% und insbesondere unter 30 Gew.-% eingestellt.

Beispiel geeigneter Lösemittel sind Ethoxyethylpropionat und Butylglykol.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Acrylatcopolymerisate (A1) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren.

Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

Erfindungsgemäß sind Taylorreaktoren vorteilhaft.

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω_i des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl Ta, charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität ν des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders r_i, dem inneren Radius des Außenzylinders r_a und der Spaltbreite d, der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

$$Ta = \omega_i r_i d \nu^{-1}(d/r_i)^{1/2} \qquad (I)$$

mit $d = r_a - r_i$.

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzylinders mit ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungsystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

Erfindungsgemäß von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.

Der Anteil des Bestandteils (A) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, was für eine Flexibilität der hieraus hergestellte erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug aufweisen soll. Der Anteil ist nach oben begrenzt; so darf er nicht so hoch gewählt werden, daß es in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff zu einer Phasentrennung kommt oder die Härte und die Kratzfesigkeit des Sol-Gel-Überzugs zu stark abnimmt. Der Fachmann kann daher den jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche bestimmen.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist der Stammlack (B). Auch er ist vorzugsweise frei von aromatischen Lösemitteln.

Er wird hergestellt durch kontrollierte Hydrolyse und Kondensation mindestens eines organisch modifizierten hydrolysierbaren Silans (B1). Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, mindestens zwei Silane (B1) zu verwenden.

Bei dem hydrolysierbaren Silan (B1) handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel I

$$SiR_4 \quad (I),$$

worin die Reste R gleich oder verschieden sein können und aus hydrolysierbaren Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbaren Gruppen ausgewählt sind.

Die nicht hydrolysierbaren Gruppen R in der allgemeinen Formel I werden vorzugsweise ausgewählt aus Alkylgruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen; Alkenylgruppen, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Vinyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl-

und Butenylgruppen; Alkinylgruppen, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen wie Acetylenyl- und Propargylgruppen; und Arylgruppen, insbesondere mit 6 bis 10 C-Atomen, wie z.B. Phenyl- und Naphthylgrupppen. Als nicht hydrolysierbare Gruppen R werden bevorzugt Alkylgruppen eingesetzt.

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen R in der vorstehend genannten Formel I sind Wasserstoffatome; Alkoxygruppen, insbesondere mit 1 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy, n-Butoxy-, tert.-Butoxy- und sec.-Butoxygruppen; alkoxysubstituierte Alkoxygruppen, wie z.B. beta-Methoxy-ethoxygruppen; Acyloxygruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen wie z.B. Acetoxy- und Propionyloxygruppen; und Alkylcarbonylgruppen wie z.B. Acetylgruppen.

Besonders bevorzugte hydrolysierbare Gruppen R sind solche, die keinen Substituenten tragen und zu aromatenfreien Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z.B. niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol führen.

Wenigstens eine Gruppe R der Formel I muß eine hydrolysierbare Gruppe sein. Silane (B1) mit zwei, vorzugsweise und vier insbesondere drei hydrolysierbaren Gruppen R sind besonders bevorzugt.

Die nicht hydrolysierbaren Gruppen R der Silane (B1) können mindestens eine funktionelle Gruppe enthalten. Bei diesen funktionellen Gruppen kann es sich beispielsweise um Epoxidgruppen, Aminogruppen, olefinisch ungesättigte Gruppen wie Vinyl- oder (Meth)acrylgruppen, Mercaptogruppen, Isocyanatgrupppen und/oder deren Umsetzungsprodukte mit weiteren reaktiven Verbindungen handeln.

Beispiele für gut geeignete erfindungsgemäß zu verwendende hydrolysierbare Silane (B1) sind Methyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Tetramethylorthosilikat, Tetraethylorthosilikat, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan oder 3-Aminopropyltriethoxysilan.

Die Silane (B1) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der Silane (B1), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen entstanden sind.

Zur Hydrolyse und Kondensation werden die Silane (B1) im gewünschten Mischungsverhältnis mit Wasser vorkondensiert. Die Wassermenge wird so zudosiert, daß lokale Überkonzentrationen vermieden werden. Dies gelingt z.B. durch Eintragen der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. Kieselgel oder Molekularsieben, wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, z.B. 80%igem Ethanol, oder Salzhydraten, z.B. $CaCl_2 \times 6H_2O$. Vorzugsweise erfolgt die Vorkondensation in Gegenwart eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators jedoch in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels.

In einer weiteren Variante wird die Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Silane (B1) in der Gegenwart eines vorzugsweise aromatenfreien organischen Lösemittels, wie ein aliphatischer Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Butanol, ein Ether wie Dimethoxiethan, ein Ester wie Dimethylglycolacetat oder Methoxypropylacetat und/oder 2-Ethoxyethanol (Ethylglykol) oder ein Keton wie Aceton oder Methylethylketon, durchgeführt.

Gegebenenfalls können bei der Hydrolyse und Kondensation auch Metallverbindungen und/oder Metalloxide als Nanopartikel anwesend sein.

Diese Nanopartikel sind < 50 nm. Es kann sich beispielsweise um Al_2O_3, ZrO_2 und/oder TiO_2 handeln.

Beispiele geeigneter Metallverbindungen sind hydrolysierbare Metallverbindungen (B2) der allgemeinen Formel II

$$MR_n \quad (II).$$

In der allgemeinen Formel II steht die Variable M für Aluminium, Titan oder Zirkonium, insbesondere aber Aluminium. Dementsprechend steht der Index n für 3 oder 4.

In der allgemeinen Formel II hat die Variable R die gleiche Bedeutung wie vorstehend bei der allgemeinen Formel I angegeben. Es ist hierbei von Vorteil, wenn im Falle von Aluminium mindestens zwei, insbesondere drei, und im Falle von Titan oder Zirkonium drei, insbesondere vier, hydrolysierbare Gruppen vorhanden sind.

Hierbei sind die vorstehend beschriebenen Alkoxygruppen besonders vorteilhaft und werden deshalb bevorzugt verwendet. Ganz besonders bevorzugt werden sec.-Butyloxygruppen verwendet. Ein Beispiel für eine ganz besonders bevorzugt verwendete hydrolysierbare Metallverbindung (B2) ist demnach Aluminium-tri-sec.-butylat.

Das molare Verhältnis von Metall M zu Silizium kann breit variiert werden und richtet sich vor allem danach, welche Kratzfestigkeit und Härte in den erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzügen eingestellt werden soll. Im allgemeinen kann durch den Ersatz eines Teils des Siliziums durch insbesondere Aluminium die Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge erhöht werden.

Insbesondere kann das molare Verhältnis M : Si bei 1 : 10 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 1 : 6 bis 1 : 3, liegen.

Als Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren eignen sich protonen- oder hydroxylionenabspaltende Verbindungen und Amine. Spezielle Beispiele sind organisch oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure sowie organische oder anorganische Basen wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natrium, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktionsmedium lösliche Amine, z.B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Essigsäure, Ammoniak oder Triethylamin besonders bevorzugt.

Die Vorkondensation wird so weit geführt, daß der resultierende Stammlack (B) noch flüssige Konsistenz hat. Vorzugsweise weist er einen Festkörpergehalt von weniger als 80 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 60 Gew.-% und insbesondere weniger als 40 Gew.-% auf.

Auch der Anteil des Bestandteils (B) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, was für eine Kratzfestigkeit und Härte der hieraus hergestellte erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug aufweisen soll. Der Anteil ist nach oben begrenzt; so darf er nicht so hoch gewählt werden, daß es in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff zu einer Phasentrennung kommt und/oder daß die hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge zu hart und spröde werden. Der Fachmann kann daher den jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche bestimmen.

Der dritte wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist die Additivlösung (C).

Sie enthält mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung (c1), welche mindestens eine Epoxidgruppe aufweist. Ein Beispiel einer geeigneten Verbindung (c1) ist Glycidyl(meth)acrylat.

Des weiteren enthält sie als Komponente (c2) mindestens ein Silan (B1) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine Epoxidgruppe aufweist. Ein Beispiel einer geeigneten Verbindung (c2) ist 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan.

Nicht zuletzt enthält sie mindestens ein Addukt (c3) mindestens eines Silans (B1) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine Aminogruppe aufweist, und mindestens einem cyclischen ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid. Ein Beispiel für ein geeignetes Silan (B1) ist 3-Aminopropyltriethoxysilan. Beispiele für geeignete Dicarbonsäureanhydride sind Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid.

In der Additivlösung sind die Komponenten (c1), (c2) und (c3) in einem Gewichtsverhältnis von (1 bis 10) : (1 bis 30) : 1, insbesondere (2 bis 6) : (10 bis 20) : 1 enthalten. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Additivlösung (C) unter 80 Gew.-%, vorzugsweise unter 60 Gew.-% und insbesondere unter 50 Gew.-%.

Auch der Anteil der Additivlösung (C) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann breit variieren. Der Fachmann kann den jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche bestimmen.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe enthalten, jeweils bezogen auf ihre Gesamtmenge, 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 und insbesondere 11 bis 14 Gew.-% der Acrylatcopolymerisatlösung (A), 40 bis 85, vorzugsweise 45 bis 80 und insbesondere 50 bis 75 Gew.-% des Stammlacks (B) sowie 0,5 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2 und insbesondere 1,2 bis 1,7 Gew.-% der Additivlösung (C).

Hierbei ist es erfindungsgemäß von ganz besonderem Vorteil, wenn die Festkörpergehalte der erfindungswesentlichen Bestandteile (A), (B) und (C) derart gewählt werden, daß sie in einem Gewichtsverhältnis von (A) : (B) : (C) von

- 1 bis 10 : 30 bis 60 : 1
- vorzugsweise 2 bis 8 : 35 bis 55 : 1 und
- insbesondere 2,5 bis 6 : 40 bis 50 : 1

zueinander stehen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren mindestens einen Härter (D) enthalten. Beispiele geeigneter Härter (D) sind quaternäre Ammoniumverbindungen wie Tetraalkylammoniumsalze, insbesondere Tetramethylammoniumiodid. Vorzugsweise kann der Härter (D) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-% enthalten sein.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren größere Mengen an vorzugsweise nicht aromatischen Lösemitteln als Bestandteil (E) enthalten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn besonders dünne erfindungsgemäße Sol-Gel-

Überzüge hergestellt werden sollen. Beispiele geeigneter Lösemittel (E) sind die vorstehend genannten niederen Alkohole, insbesondere Ethanol, oder Glykolether wie Ethylglykol oder Butylglykol.

Außerdem kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff übliche und bekannte Lackadditive (F) enthalten. Geeignet sind alle Lackadditive (F), welche das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge, insbesondere deren optische Eigenschaften (Appearance) und Kratzfestigkeit, nicht nachteilig beeinflussen, sondern in vorteilhafter Weise variieren und verbessern.

Beispiele geeigneter Lackadditive (F) sind

- Lichtschutzmittel wie UV-Absorber;
- Radikalfänger;
- Katalysatoren für die Vernetzung;
- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfonsäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenole;

- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polurethane;

- Haftvermittler;

- Verlaufmittel;

- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;

- Flammschutzmittel oder

- rheologiesteuernde Additive wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate.

Weitere Beispiele geeigneter Additive (E) werden in dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff weist einen Festkörpergehalt von bis zu 80, vorzugsweise bis zu 60, besonders bevorzugt bis zu 40 und insbesondere bis zu 20 Gew.-% auf. Sollen besonders dünne erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzüge, d.h. Überzüge einer Stärke < 5 µm hergestellt werden, empfiehlt es sich, einen Festkörpergehalt von weniger als 20 Gew.-% zu wählen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen seiner wesentlichen Bestandteile (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls (D), (E) und/oder (F) in üblichen und bekannten Mischaggregaten wie Dissolvern. Die Bestandteile können hierbei in beliebiger Weise miteinander vermischt werden. Beispielsweise können sie auf einmal in das Mischaggregat eingefüllt und miteinander vermischt werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, den Stammlack (B) vorzulegen, um dann die übrigen Bestandteile nacheinander einzelnen zuzugeben. Hierbei hat es sich bewährt, die Acrylatcopolymerisatlösung (A) vor der Additivlösung (C) zuzusetzen. Wird ein Lösemittel (E) verwendet, wird es vorteilhafterweise nach der Zugabe der Acrylatcopolymerisatlösung (A) und vor der Zugabe der Additivlösung (C) zugesetzt. Werden Lackadditive (F) verwendet, werden sie vorteilhafterweise nach der Zugabe der Acrylatcopolymerisatlösung (A) zugesetzt. Der Härter (D) wird vorteilhafterweise zuletzt zugegeben.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind hervorragend für die Herstellung der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge, insbesondere Sol-Gel-Klarlacke, geeignet.

Erfindungsgemäß kann mit ihnen jedes denkbare Substrat beschichtet werden. Beispielhaft seien Substrate aus Metall, Kunststoff, Glas, Holz oder Keramik genannt. Diese Substrate können mit einer Grundierung versehen sein. Im Falle von Kunststoff kann es sich um eine sogenannte Hydro-Grundierung handeln. Im

Falle von Metall kann das Substrat auch einer Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Galvanisierung oder einer Phosphatierung oder Eloxierung, unterzogen worden sein. Des weiteren kann auf dem Metallsubstrat ein Elektrotauchlack und ein Füller als Grundierung vorhanden sein.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern es können die üblichen Applikationsmethoden wie Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen angewandt werden.

Nach ihrer Applikation werden die erfindungsggemäßen Beschichtungsstoffe gehärtet, wodurch die erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge resultieren. Vor der Härtung kann gegebenenfalls noch eine Vortrocknung erfolgen. Auch hierfür können die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen wie Umluftöfen angewandt werden. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können auch mit mittlerer IR-Strahlung gehärtet werden. Hierdurch wird es möglich, nur Teile von Substraten oder ein- oder mehrschichtigen Lackierungen an beschädigten oder an besonders exponierten Stellen gezielt zu beschichten und kratzfest auszurüsten, ohne daß dabei die übrigen Teile durch thermische Belastung in Mitleidenschaft gezogen werden. Dies macht die vorteilhafte Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in der Autoreparaturlackierung möglich. Da hierbei außerdem die Menge des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs auf ein Minimum beschränkt werden kann, ist seine Verwendung auch besonders wirtschaftlich.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können direkt auf die vorstehend genannten ungrundierten oder grundierten Substrate appliziert werden, um hierauf nach dem Aushärten einen kratzfesten erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzug zu bilden. In dieser Weise können Substrate, wie sie üblicherweise für

die Herstellung von Fahrzeugen, von sonstigen Bauteilen und Gerätschaften, wie Radiatoren oder Container, oder von Möbeln kratzfest ausgerüstet werden.

Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe treten indes besonders offen zutage, wenn sie für die Beschichtung von einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen mit den erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzügen verwendet werden.

Demgemäß eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe für die Beschichtung einschichtiger oder mehrschichtiger Lackierungen, insbesondere einschichtiger oder mehrschichtiger effekt- und/oder farbgebende Lackierungen wie sie auf den Gebieten der Automobilerstlackierung, der Autoreparaturlackierung, der industriellen Lackierung, inklusive Container Coatings, der Kunststofflackierung und der Möbellackierung üblich und bekannt sind.

Beispiele einschichtiger Lackierungen dieser Art sind die eingangs beschriebenen, von der Automobilerstlackierung und Autoreparaturlackierung her bekannten Unidecklacke, insbesondere die auf Basis der Zweikomponenten(2K)-Unidecklacke, oder klare, transparente Lackierungen auf Basis der nachstehend beschriebenen Klarlacke, insbesondere der Einkomponenten(1K)-Klarlacke, der Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke, der Pulverklarlacke und der UV-härtbaren Klarlacke.

Beispiele für mehrschichtige Lackierungen sind die Lackierungen, welche eine effekt-und/oder farbgebenden Basislackschicht, insbesondere eine auf Basis eines Wasserbasislacks, und eine Klarlackschicht, insbesondere auf Basis eines Einkomponenten(1K)-Klarlacks, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacks, Pulverklarlacks, Pulverslurryklarlacks oder UV-härtbaren Klarlacks, insbesondere eines Zweikomponenten(2K)- oder

Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacks, enthalten und im Rahmen der Automobilerstlackierung nach dem Naß-in-naß-Verfahren oder im Rahmen der Autoreparaturlackierung erzeugt werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind insbesondere für Beschichtung von mehrschichtigen Lackierungen dieser Art besonders hervorragend geeignet.

Beispiele geeigneter Wasserbasislacke sowie der entsprechenden mehrschichtigen Lackierungen sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A- 0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747 oder EP-A-0 401 565 bekannt.

Bei der Verwendung von Zweikomponenten(2K)-Unidecklacken oder von Einkomponenten(1K)-Klarlacken, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacken, Pulverklarlacken und UV-härtbaren Klarlacken, insbesondere von Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacken, zur Herstellung von einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen ergibt sich der weitere wesentliche Vorteil, daß nicht nur die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe für die Herstellung der Sol-Gel-Überzüge in Betracht kommen, sondern auch herkömmliche Sol-Gel-Klarlacke, wenn die besagten Lacke nach ihrer Applikation und vor dem Auftragen der Sol-Gel-Klarlacke teilweise ausgehärtet werden. Hiernach werden die besagten Lacke gemeinsam mit den Sol-Gel-Klarlacken vollständig ausgehärtet. Durch diese erfindungsgemäße Vorgehensweise resultiert eine

besonders gute Haftung zwischen den Lackschichten und den Sol-Gel-Überzügen. Besonders hervorragende Ergebnisse werden erhalten, wenn bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe verwendet werden.

Beispiele geeigneter Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke sind beispielsweise aus den Patentschriften DE-A-42 04 518, US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 bekannt.

Einkomponenten(1K)-Klarlacke enthalten bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder Aminoplastharze. In einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen und gegebenenfalls carbamat- und/oder allophanatmodifizierten Aminoplastharzen als Vernetzungsmittel.

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden.

Beispiele geeigneter Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 bekannt.

Pulverklarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.

Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke sind beispielsweise aus der US-Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und DE-A-196 13 547 bekannt oder werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

Pulverslurry-Klarlacke enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke in einem wäßrigen Medium dispergiert.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A- 0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

Sie enthalten bekanntermaßen mit aktinischem Licht und/oder Elektronenstrahlung härtbare niedermolekulare, oligomere und/oder polymere Verbindungen, vorzugsweise strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Präpolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer, gegebenenfalls einen oder mehrere Reaktivverdünner sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Photoinitiatoren. Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bindemittel sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind.

Es können indes auch mehrschichtige Klarlackschichten angewandt werden wie etwa eine Klarlackschicht auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln und blockierten Polyisocyanaten und Aminoplasten als Vernetzungsmittel, die der Wasserbasislackschicht unmittelbar aufliegt und über

der sich eine weitere Klarlackschicht auf der Basis von carbamat- und/oder allophanatgruppenhaltigen Bindemitteln und Aminoplasten als Vernetzungsmittel befindet.

Die erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge, welche aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, zeichnen sich durch eine hervorragende Kratzfestigkeit bei sehr guter Haftung, auch nach der Belastung mit Schwitzwasser, aus. Auch die Appearance ist sehr gut. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich daher insbesondere für die Lackierung von Fahrzeugkarosserien, insbesondere von Automobilkarosserien, mit Mehrschichtlackierungen, für die industrielle Lackierung, inklusive Container Coatings, und für die Möbellackierung.

Beispiele

Herstellbeispiel

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks

1. Die Herstellung eines Stammlacks

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurden unter Stickstoff 30 Teile vollentsalztes Wasser, 40 Teile Ethylglykol, 5 Teile Essigsäure (100 %ig), 66,5 Teile Methyltriethoxisilan und 4,7 Teile 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan vorgelegt und unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Nach weiteren 3 Stunden bei 60 °C wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 90 °C erhitzt und während 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurden 70 Teile der Reaktionsmischung azeotrop bei 85 °C abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden der Reaktionsmischung 5 Teile Methoxypropylacetat

und 0,1 Teile BYK® 301 (Verlaufsmittel der Firma BYK) zugesetzt. Es resultierte der Stammlack 1 mit einem theoretischen Festkörpergehalt von 37 Gew.-% und einem experimentell ermittelten Festkörpergehalt von 46,9 Gew.-% (1 Stunde/130 °C). Für die Herstellung des Sol-Gel-Klarlacks 4b wurde der Festkörper auf 40,3 Gew.-% eingestellt.

2. Die Herstellung eines Acrylatcopolymerisats zur Modifikation des Sol-Gel-Klarlacks (Lösung zur organischen Modifikation 2)

In einem geeigneten Rührkessel mit Rückflußkühler und Rühren wurden 39 Teile Ethoxyethylpropionat vorgelegt und auf 130 °C erhitzt. In einem ersten Monomerzulaufgefäß wurden 9,598 Teile Butylmethacrylat, 7,708 Teile Methylmethacrylat, 8,003 Teile Styrol, 4,253 Teile Methacrylester 13.0 (Methacrylsäureester mit einem langen Alkylrest im Esterteil) und 9,096 Teile Hydroxyethylacrylat vorgemischt. In einem zweiten Monomerzulaufgefäß wurden 3,810 Teile Hydroxyethylacrylat, 1,831 Teile Acrylsäure und 0,916 Teile Ethoxyethylpropionat vorgelegt. In einen Initiatorzulaufgefäß wurden 3,692 Teile Peroxid TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) und 6,025 Teile Ethoxyethylpropionat vorgelegt. Der Inhalt des ersten Monomerzulaufgefäßes wurde während vier Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Nach zwei Stunden und 30 Minuten nach dem Beginn des ersten Monomerzulaufs wurde mit dem zweiten Monomerzulauf begonnen. Zu diesem Zweck wurde der Inhalt des zweiten Monomerzulaufgefäßes während einer Stunde und 30 Minuten gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Der Inhalt des Initiatorzulaufgefäßes wurde während vier Stunden und 30 Minuten gleichmäßig in den Reaktor dosiert, wobei mit dem Initiatorzulauf fünf Minuten vor dem ersten Monomerzulauf begonnen wurde. Nach Beendigung der Zuläufe wurde die resultierende Reaktionsmischung während zwei Stunden bei 130 °C polymerisiert bis eine Originalviskosität von 2,2 dPas, ein Festkörpergehalt von 50 Gew.-% (15 Minuten/180 °C) und eine Säurezahlen von 30 mg KOH/g erreicht waren. Hiernach wurde das

Ethoxyethylpropionat im Vakuum bei 100 °C abdestilliert, bis ein Festkörpergehalt von 81 Gew.-% (15 Minuten/180 °C) erreicht war. Die resultierende Reaktionsmischung wurde auf 80 °C abgekühlt und mit Butylglykol und Ethoxyethylpropionat (Gewichtsverhältnis 5 : 1) auf einen Festkörpergehalt von 75 Gew.-% eingestellt.

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks wurde die Lösung des Acrylatcopolymerisats mit Butylglykol auf einen Festkörpergehalt von 20 Gew.-% eingestellt, und es resultierte die Lösung zur organischen Modifikation 2.

3. Die Herstellung einer Additivlösung

15 Teile Ethylglykol, 2 Teile Methacrylsäure-2,3-epoxypropylester (Glycidylmethacrylat), 7,5 Teile 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 0,5 Teile eines Addukts aus Maleinsäureanhydrid und 3-Aminopropyltriethoxysilan sowie 0,1 Teile Azodicarbonsäurediamid (GenitronR AZDN - M) wurden unter Rühren während sechs Stunden bei 100 °C miteinander vermischt. Es resultierte die Additivlösung 3 mit einem experimentell ermittelten Festkörpergehalt von 40 Gew.-% (15 Minuten/180 °C).

Das Addukt selbst wurde hergestellt, indem man 220 Teile 3-Aminopropyltriethoxysilan und 100 Teile Maleinsäureanhydrid miteinander umsetzte.

4. Die Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacke 4a und 4b

4.1 Der Sol-Gel-Klarlack 4a

Der Sol-Gel-Klarlack 4a wurde erhalten, indem man zu 61,2 Teilen des Stammlacks 4 (46,9 Gew.- %ig in Ethylglykol) unter Rühren nacheinander 14,77

Teile der Lösung zur organischen Modifikation 2, 20,8 Teile Methoxypropylacetat, 0,014 Teile BYK® 301, 1,57 Teile der Additivlösung 3, 0,8 Teile Tinuvin® 384 und 0,6 Teile Tinuvin® 123 (Lichtschutzmittel der Firma Ciba-Geigy) miteinander vermischte. Zu der resultierenden Mischung wurden 7,0 Teile Tetramethylammoniumiodid-Lösung (3 %ig in Methanol/Wasser 1 : 1) hinzugegeben. Der resultierende Sol-Gel-Klarlack 4a wurde während 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Er wies einen Festkörpergehalt von 32 Gew.-% auf (15 Minuten/180 °C). Der Sol-Gel-Klarlack 4a wurde für die Herstellung eines Sol-Gel-Überzugs auf einer einschichtigen Lackierung auf Basis eines Zweikomponenten(2K)-Unidecklacks verwendet (Beispiel 1).

4. 2 Der Sol-Gel-Klarlack 4b

Der Sol-Gel-Klarlack 4b wurde erhalten, indem man zu 71,3 Teilen des Stammlacks 4 (40,3 Gew.-%ig in Ethylglykol) unter Rühren nacheinander 11,77 Teile der Lösung zur organischen Modifikation 2, 14,89 Teile Methoxypropylacetat, 0,47 Teile BYK® 301 und 1,57 Teile der Additivlösung 3 hinzugab. Der resultierende Sol-Gel-Klarlack 4b wurde für die Herstellung eines Sol-Gel-Überzugs auf einer mehrschichtigen Lackierung mit einer Klarlackschicht auf Basis eines handelsüblichen Zweikomponenten(2K)-Klarlacks verwendet (Beispiel 2).

Beispiel 1

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs auf einer einschichtigen Lackierung

Auf mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack kathodisch beschichteten Stahltafeln (Elektrotauchlackierung mit einer Schichtdicke von 18 - 22 µm) wur-

den mit einer Becherpistole zunächst ein handelsüblicher Füller von BASF Coatings AG appliziert und eingebrannt. Es resultierte eine Füllerschicht mit einer Schichtdicke von 35 bis 40 µm. Auf die Füllerschicht wurde ein handelsüblicher Zweikomponenten (2 K)-Unidecklack (AK66-1110 Ral 9005 Schwarz der Firma BASF Coatings AG) aufgetragen und während 15 Minuten bei 50 °C vorgetrocknet und teilweise gehärtet.

Nach dem Abkühlen der Tafeln wurde der Sol-Gel-Klarlack 4a aufgetragen. Hiernach wurden die Unidecklackschicht und die Sol-Gel-Klarlack-Schicht gemeinsam während 4 Stunden bei 90 °C ausgehärtet.

Es resultierte eine Lackierung mit einer Unidecklackschicht einer Stärke von 45 µm und dem erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzug einer Stärke von 8 µm. Die Lackierung war frei von Rissen und machte einen sehr guten optischen Gesamteindruck.

Beispiel 2

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs auf einer mehrschichtigen Lackierung

Auf mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack kathodisch beschichteten Stahltafeln (Elektrotauchlackierung mit einer Schichtdicke von 18 - 22 µm) wurden mit einer Becherpistole zunächst ein handelsüblicher Füller von BASF Coatings AG appliziert und eingebrannt. Es resultierte eine Füllerschicht mit einer Schichtdicke von 35 bis 40 µm. Anschließend wurde auf den Füller in gleicher Weise ein grüner Metallic-Wasserbasislack (Ecostar^{R} Dschungelgrün der Firma BASF Coatings AG) appliziert und während 10 min bei 80 °C vorgetrocknet. Nach dem Kühlen der Tafeln wurde eine Schicht aus einem handelsüblichen Zweikomponenten(2K)-Klarlack (FF95-0111 der Firma BASF

Coatings AG) aufgetragen und während 10 min bei 80 °C vorgetrocknet und teilweise ausgehärtet.

Nach dem Abkühlen der beschichteten Tafeln wurde der erfindungsgemäße Sol-Gel-Klarlack 4b gemäß dem Herstellbeispiel appliziert. Die Wasserbasislackschicht, die Klarlackschicht und die Sol-Gel-Klarlack-Schicht wurden anschließend gemeinsam während 30 Minuten bei 150 °C ausgehärtet.

Es resultierte eine mehrschichtige Lackierung mit einer Basislackschicht einer Stärke von 15 µm, einer Klarlackschicht einer Stärke von 44 µm und dem erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzug einer Stärke von 8 µm. Die Lackierung war frei von Rissen und machte einen sehr guten optischen Gesamteindruck.

Beispiel 3

Die Prüfung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge der Beispiele 1 und 2

3.1 Haftung des Sol-Gel-Überzugs

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Tests und die hierbei erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 1:

Haftfestigkeit der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge

Testmethoden	**Beispiel**	
	1	**2**

Kratzprobe nach DBL 7399 [Note 0 bis 5]	0	0
Kratzprobe nach 240 Stunden Schwitzwasser-Konstantklima (SKK) [Note 0 bis 5]	0	0
Gitterschnitt nach DIN 53151 (2 mm) [Note 0 bis 5]	0	0
Gitterschnitt nach 240 Stunden SKK und 24 Stunden Regeneration	0	0

[Note 0 bis 5]: 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert

Die Ergebnisse der Tabelle 1 belegen die hervorragende Haftung der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge auf den jeweiligen Lackierungen.

3.2 Die Kratzfestigkeit des Sol-Gel-Überzugs

3.2.1 Nach dem Bürstentest

Für diesen Test wurden die Prüftafeln wurden nach Applikation der Lacke mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wurde.

Die Kratzfestigkeit des Sol-Gel-Überzugs auf den Prüftafeln wurde mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der

allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt:

Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50 °C) bespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht betrugt 2000 g.

Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen. Hierbei zeigte es sich, daß die erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge überhaupt nicht zerkratzt waren.

3.2.2 Nach dem Sandtest

Zusätzlich wurde die Kratzfestigkeit nach dem Sandtest bestimmt. Hierzu wurden die Lackoberflächen mit Sand belastet (20g Quarz-Silbersand 1,5-2,0 mm). Der Sand wurde in einen Becher (Boden plan abgeschnitten) gegeben, der fest auf der Prüftafel befestigt wurde. Es wurden die gleichen Prüftafeln wie oben im Bürstentest beschrieben verwendet. Mittels eines Motorantriebes wurde die Tafel mit dem Becher und dem Sand in Schüttelbewegungen versetzt. Die Bewegung

des losen Sandes verursachte dabei die Beschädigung der Lackoberfläche (100 Doppelhübe in 20 s). Nach der Sandbelastung wurde die Prüffläche vom Abrieb gereinigt, unter einem kalten Wasserstrahl vorsichtig abgewischt und anschließend mit Druckluft getrocknet. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung.

Hierbei zeigte es sich, daß durch die Belastung der Glanz

- bei Beispiel 1 nur um 9 Glanzeinheiten und

- bei Beispiel 2 nur um 13 Glanzeinheiten abnahm,

was ein weiterer Beleg für die außerordentlich hohe Kratzfestigkeit des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs ist.

3.3.3 Nach Amtec

Die Kratzfestigkeit wurde bei Beispiel 1 noch nach Amtec bestimmt. Hierbei nahm durch die Belastung der Glanz vom Ausgangswert 68 nur um 5 Glanzeinheiten ab, was die hohe Kratzfestigkeit des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs weiter untermauert.

3.4 Chemikalienbeständigkeit

3.4.1 Chemikalienbeständigkeit nach dem MB-Gradientenofen-Test

Bei dem dem Fachmann gutbekannten MB-Gradientenofen-Test wurden die Prüftafeln der Beispiele 1 und 2 definiert der Schädigung durch Schwefelsäure, Wasser, Pankreatin und Baumharz ausgesetzt. Hierzu wurden die Probesubstanzen im Abstand von je einer Segmentbreite (Einstellung des

Gradienten auf 30 - 75°C [1°C pro Heizsegment]) aufgetragen. Nach einer Lagerung von 72 Stunden im Normklima 23°C wurden die Prüftafeln auf einem Gradientenofen (z.B. Typ: 2615 Fa. BYK-Gardner) während 30 min belastet. Ermittelt wurde die Temperatur, bei der die erste sichtbare Veränderung auftrat.

Die Versuchsergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

Tabelle 2: Chemikalienbeständigkeit nach dem MB-Gradientenofen-Test

Prüfsubstanz	**Beispiel 1 1. Markierung bei °C**	**Beispiel2 1. Markierung bei °C**
Schwefelsäure 1%-ig	61	55
Wasser dest.	> 75	> 75
Pankreatin	< 50	< 50
Baumharz	> 75	> 75

Die Ergebnisse des MB-Gradientenofen-Tests untermauern die hohe Chemikalienbeständigkeit des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs.

3.4.2 Nach dem MEK-Test

Die Lösemittelbeständigkeit der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge der Beispiele 1 und 2 wurden gemäß der Vorschrift des dem Fachmann gut bekannten MEK-Tests getestet. Selbst nach 200 Doppelhüben mit mit Methylethylketon getränkten Wattebäuschen waren keine Schädigungen zu sehen.

3.5 Steinschlagtest

Der der Fachwelt bekannte VDA Steinschlagtest unter Multi-Stoßbelastung (2 x 500 Gramm/2 bar) lieferte bei beiden Beispielen 1 und 2 einen Kennwert von 3 und einen Rostgrad von 2. Demnach erwies sich der erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug zusammen mit der einschichtigen (Beispiel 1) und der mehrschichtigen Lackierung (Beispiel 2) als ausreichend stabil gegenüber Steinschlag.

3.6 Erichsentiefung

Die Erichsentiefung nach DIN EN ISO 1520: 1995-04 lag bei 0,5 mm (Beispiel 1) bzw. bei 0,4 mm (Beispiel 2).

Patentansprüche

1. Sol-Gel-Beschichtungsstoff, enthaltend

(A) eine Acrylatcopolymerisatlösung, enthaltend mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1), herstellbar durch Copolymerisation von mindestens den folgenden Monomeren:

a1) mindestens einen im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester,

a2) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, und

a3) mindestens ein mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragendes ethylenisch ungesättigtes Monomer;

(B) einen Stammlack, herstellbar durch Hydrolyse und Kondensation mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B1) der allgemeinen Formel I

$$SiR_4 \quad (I),$$

worin die Variable R die folgende Bedeutung hat:

R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens eine, vorzugsweise mindestens

zwei, hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist oder sind;

und

(C) eine Additivlösung, enthaltend

c1) mindestens eine mindestens eine Epoxidgruppe enthaltende ethylenisch ungesättigte Verbindung,

c2) mindestens ein Silan (B1) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine Epoxidgruppe aufweist, und

c3) mindestens ein Addukt mindestens eines Silans (B1) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine Aminogruppe aufweist, und mindestens einem cyclischen ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid.

2. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er, jeweils bezogen auf seine Gesamtmenge, 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 und insbesondere 11 bis 14 Gew.-% der Acrylatcopolymerisatlösung (A), 40 bis 85, vorzugsweise 45 bis 80 und insbesondere 50 bis 75 Gew.-% des Stammlacks (B) sowie 0,5 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2 und insbesondere 1,2 bis 1,7 Gew.-% der Additivlösung (C) enthält.

3. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörpergehalte der Bestandteile (A), (B) und (C) in einem Gewichtsverhältnis von (A) : (B) : (C) von

- 1 bis 10 : 30 bis 60 : 1
- vorzugsweise 2 bis 8 : 35 bis 55 : 1 und
- insbesondere 2,5 bis 6 : 40 bis 50 : 1

zueinander stehen.

4. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Stammlack (B) mindestens eine hydrolysierbare Metallverbindung der allgemeinen Formel II

$$MR_n \quad (II),$$

worin die Variablen und der Index die folgende Bedeutung haben:

M = Aluminium, Titan oder Zirkonium,

R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist oder sind, und

n = 3 oder 4;

enthält.

5. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

- die nicht hydrolysierbaren Gruppen R Alkylgruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen; Alkenylgruppen, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen; Alkinylgruppen, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen; und/oder Arylgruppen, insbesondere mit 6 bis 10 C-Atomen; und

- die hydrolysierbaren Gruppen R Wasserstoffatome, Alkoxygruppen, insbesondere mit 1 bis 20 C-Atomen; alkoxysubstituierte Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen; Acyloxygruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen; Alkylcarbonylgruppen, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen; sind.

6. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß

- die hydrolysierbaren Gruppen R Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy, n-Butoxy-, sec-Butoxy-, beta-Methoxy-ethoxy-, Acetoxy-, Propionyloxy und/oder Acetylgruppen und die

- die nicht hydrolysierbaren Gruppen R Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- Vinyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl-, Butenyl-, Acetylenyl-, Propargyl-, Phenyl- und/oder und Naphthylgruppen sind.

7. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht hydrolysierbaren Gruppen R mindestens eine funktionelle Gruppe, insbesondere mindestens eine

Epoxidgruppe, Aminogruppe, olefinisch ungesättigte Gruppe, Mercaptogruppe, und/oder Isocyanatgrupppe und/oder deren Umsetzungsprodukte mit weiteren reaktiven Verbindungen, enthalten.

8. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen Sol-Gel-Klarlack handelt.

9. Die Verwendung des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung kratzfester Sol-Gel-Überzüge, insbesondere für einschichtige oder mehrschichtige Lackierungen.

10. Die Verwendung des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ausgehärtete einschichtige oder mehrschichtige Lackierungen handelt.

11. Die Verwendung des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lackierungen um Automobilerstlackierungen, Autoreparaturlackierungen, industrielle Lackierungen, inklusive Container Coatings, Kunststofflackierungen und Möbellackierungen handelt.

12. Verfahren zur Herstellung kratzfester Sol-Gel-Überzüge durch Applikation und Aushärten von Sol-Gel-Beschichtungsstoffen auf ungrundierten oder grundierten Substraten oder ungrundierten oder grundierten Substraten, welche mit einer einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierung versehen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei einen Sol-Gel-Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet.

13. Verfahren zur Herstellung kratzfester Sol-Gel-Überzüge durch Applikation und Aushärten von Sol-Gel-Beschichtungsstoffen auf ungrundierten oder

grundierten Substraten, welche mit einer einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierung versehen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Applikation des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs

(i1) eine einschichtige Lackierung auf Basis eines Einkomponenten(1K)-Klarlacks, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacks, Pulverklarlacks oder UV-härtbaren Klarlacks,

(i2) eine mehrschichtige effekt- und/oder farbgebende Lackierung mit einer obersten Schicht auf Basis eines Einkomponenten(1K)-Klarlacks, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacks, Pulverklarlacks oder UV-härtbaren Klarlacks, insbesondere eines Einkomponenten(1K)-Klarlacks, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacks, oder

(i3) eine einschichtige effekt- und/oder farbgebende Lackierung auf Basis eines Zweikomponenten(2K)-Unidecklacks

appliziert und teilweise aushärtet.

14. Das Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei einen Sol-Gel-Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet.

15. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man den applizierten Sol-Gel-Beschichtungsstoff durch Bestrahlen mit mittlerer IR-Strahlung aushärtet.

16. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß daß es sich bei den Lackierungen um Automobilerstlackierungen, Autoreparaturlackierungen, industrielle Lackierungen, inklusive Container Coatings, und Möbellackierungen handelt.

17. Sol-Gel-Überzüge, herstellbar aus einem Sol-Gel-Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 und/oder nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16.

18. Substrate, enthaltend mindestens einen Sol-Gel-Überzug gemäß Anspruch 17.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 00/01932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/00,C09D133/04,C09D183/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 C09D,C03C,B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5262362 A (COVINO-HRBACEK) 16 November 1993, claims --	1
A	US 5789085 A (BLOHOWIAK ET AL.) 04 August 1998, claims	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 Mai 2000	04 08. 2000
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen:
PCT/EP 00/01932

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
C09D5/00,C09D133/04,C09D183/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK [7]

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D,C03C,B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5262362 A (COVINO-HRBACEK) 16 November 1993, Ansprüche. --	1
A	US 5789085 A (BLOHOWIAK ET AL.) 04 August 1998, Ansprüche. ----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist.
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25 Mai 2000	04 08. 2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	PAMMINGER

ANHANG

Zum internationalen Recherchenbericht über die internationale Patentanmeldung Nr.

ANNEX

To the International Search Report to the international Patent Application No.

ANNEXE

Au rapport de recherche international relativ à la demande de brevet international n°

PCT/EP 00/01932 SAE 274659

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned search report. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

La presénte annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents de brevets cités dans le rapport de recherche international visée ci-dessus. Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsibilité de l' Office.

Im Recherchenbericht angeführte Patentdokumente Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
US A 5262362	16-11-1993	none	
US A 5789085	04-08-1998	none	